Beitrag zur Frage der Eliminierbarkeit von Methoxylgruppen aus Phenoläthern.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
UNIV. BAT.
BRL.

Von

Waldemar Siebeling

aus Berlin.

Tag der Promotion: 15. Juni 1910.

178

Referenten:

Professor Dr. **Gabriel.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstraße 158.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0227

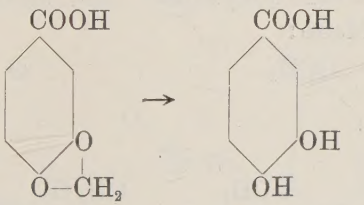
Einleitung.

Die ätherartigen Verbindungen der Phenole — die Phenoläther — sind gegenüber der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien ziemlich beständig.

Jodwasserstoff, ebenso starke Salzsäure, führen eine Aufspaltung unter Bildung der betreffenden Phenole herbei. Auch Aluminiumchlorid verseift, wie Gattermann[1]) angibt, Methoxylgruppen mit Leichtigkeit, desgleichen Methylendioxygruppen[2]).

Alkalien spalten Methoxylgruppen meist nur partiell auf; so erhält man z. B. aus Veratrol Guajacol, also aus dem Dimethyläther den Monomethyläther des Brenzcatechins.

Methylendioxygruppen werden durch alkoholische Kalilauge entweder unter völliger Eliminierung der CH_2-Gruppe und Ersatz derselben durch zwei H-Atome aufgespalten, z. B.:

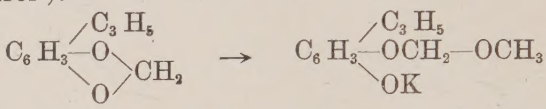


Piperonylsäure — Protocatechusäure

[1]) B. 25, 3531.

[2]) Inaugural-Dissertation von A. Biltz, 1903, S. 27.

oder die Aufspaltung ist nur eine partielle, wie beim Isosafrol[3]):

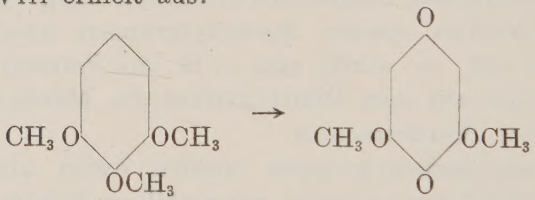


Die methylalkolische Kalilauge wirkt hier wie Kaliummethylat.

Gegen Halogene, Schwefelsäure, Salpetersäure verhalten sich die Phenoläther im allgemeinen wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sie werden im Kern substituiert.

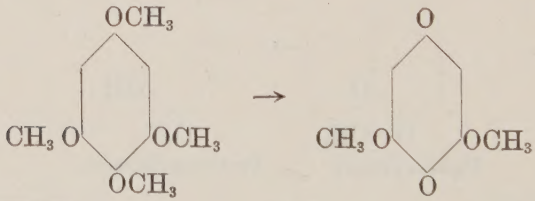
Erst Will[4]) wies am Trimethyläther des Pyrogallols nach, daß Salpetersäure auf ihn nicht allein nitrierend einwirkt, sondern unter Oxydation einer Methoxylgruppe zu einem stickstofffreien, chinonartigen Körper führt.

Will erhielt aus:



Trimethylpyrogallol — symmetrisches Dimethoxychinon

Zu demselben Chinon gelangte Will, als er das 1, 3, 4, 5-Tetramethoxybenzol mit starker Salpetersäure behandelte:



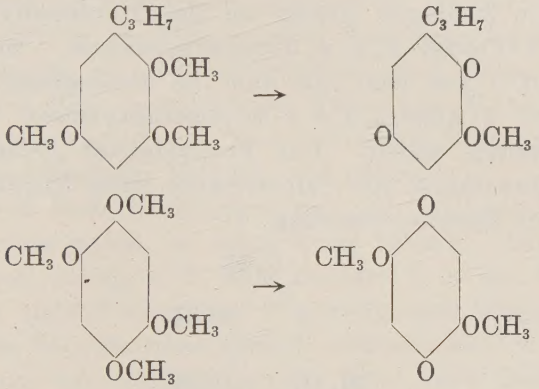
[3]) B. 25, 1471, Ciamician und Silber.

[4]) B. 21, 608.

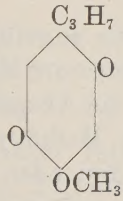
Hier wurden zwei Methoxylgruppen der Oxydation unterworfen.

Eine ähnliche Chinonbildung konnte ferner beim Phloroglucintrimethyläther beobachtet werden. Dieser gibt bei der Oxydation das gleiche Dimethoxychinon. Ciamician und Silber[5]) gewannen es durch Oxydation mit Chromsäure, Mannich[6]) durch Salpetersäure.

In analoger Weise lassen sich das 1-Propyl-2, 3, 5-trimethoxybenzol[7]) und 1, 2, 4, 5-Tetramethoxybenzol[8]) in Chinone überführen:

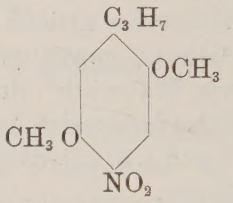


J. Herzog[9]) beobachtete bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydroasaron, daß sich hier außer einem Chinon von der Struktur

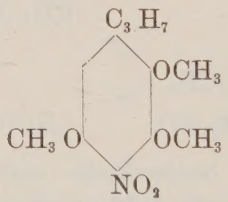


[5]) B. 26, 786.
[6]) Arch. Pharm. 242, 501.
[7]) B. 36, 1716.
[8]) Arch. Pharm. 245, 262.
[9]) B. 36, 854.

unter Eliminierung einer Methoxylgruppe noch ein Nitroprodukt bildete, dessen Nitrogruppe die Stelle der para-ständigen Methoxylgruppe des Asarons einnahm:



Ein Analogon hierzu bot der Tetramethyläther des 1-Propyl-2, 3, 4, 5-tetraoxybenzols, welchen Thoms[10]) aus dem von ihm im Petersilienöl entdeckten 1-Allyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxybenzol durch Hydrierung erhielt. Das Propylderivat liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure einen Nitrokörper von der Zusammensetzung:



Auch hier völlige Beseitigung einer Methoxylgruppe.

Betrachtet man die angeführten Fälle einer Einwirkung von Salpetersäure auf Methoxylgruppen, so bemerkt man, daß sich die Abspaltung von Methyl oder die Eliminierung von Methoxyl durch Salpetersäure nur bei Körpern mit drei oder vier Methoxylgruppen vollzieht. Bei solchen mit weniger als drei Methoxylgruppen konnte nach den Angaben von Schüler[11])

[10]) B. 41, 2757.

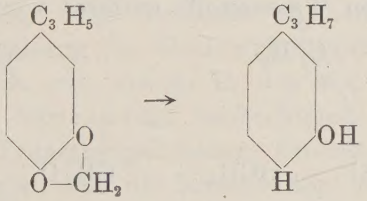
[11]) Arch. Pharm. 245, 284 (1907).

eine derartige Einwirkung bisher nicht beobachtet werden.

Bemerkenswert ist übrigens, daß die oxydierende Wirkung der Salpetersäure auch in den angeführten Fällen sich nur auf die Methoxyverbindungen zu beschränken scheint; denn, wie Schiffer[12]) angibt, liefert der Triäthyläther des Pyrogallols nur das Nitroprodukt $C_6H_2 \cdot (OC_2H_5)_3 \cdot NO_2$, ohne eine Spur von Chinon zu bilden.

Weit auffälliger und seltener als die durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure hervorgerufenen Veränderungen an Methoxylgruppen sind die erst in jüngster Zeit beobachteten Fälle von Methoxyleliminierung durch naszierenden Wasserstoff (aus metallischem Natrium und Alkohol).

Daß Methylendioxygruppen sich in dieser Weise aufspalten lassen, ist schon lange bekannt. Die Aufspaltung erfolgt z. B. beim Isosafrol[13]) in der Weise, daß in para-Stellung zur Propenylgruppe Wasserstoff für den Substituenten eintritt, während sich in meta-Stellung eine Hydroxylgruppe bzw. deren Natriumverbindung bildet:



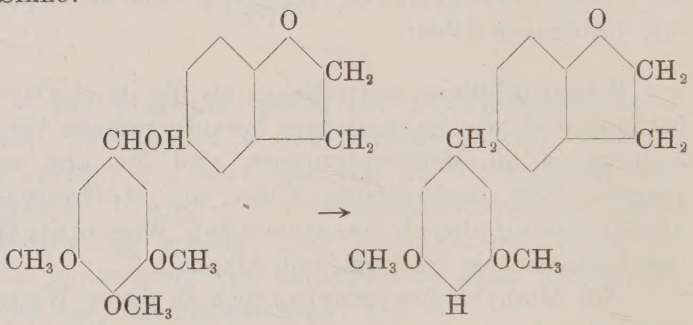
Die gleiche Reaktion fanden Ciamician und Silber[14]) beim Isoapiol, Thoms[15]) beim Isomyristicin.

---

[12]) B. 25, 725.
[13]) B. 23, 1162.
[14]) B. 23, 2285.
[15]) B. 36, 3446.

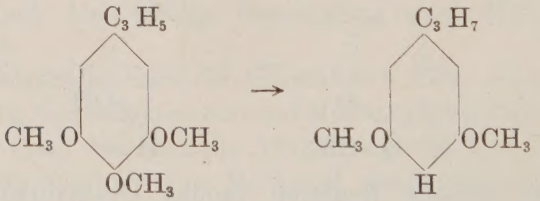
Bei den Methoxylverbindungen war diese Art Aufspaltung bisher neu.

Über den ersten hierher gehörigen Fall berichten Kostanecki und Lampe[16]), welche ein Trimethylpyrogallolderivat, das Leukotrimethylgalloylcumaran hydrierten, in der Hoffnung, den Cumaranring zu öffnen; statt dessen verlief die Reaktion in folgendem Sinne:



Die para-ständige Methoxylgruppe war durch den naszierenden Wasserstoff glatt eliminiert worden.

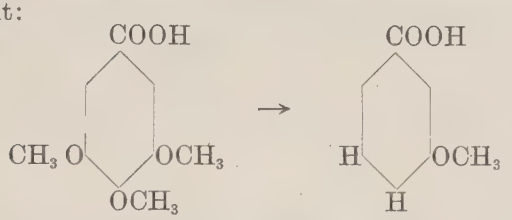
Ganz analog verhielt sich das von Semmler[17]) untersuchte Elemicin. Auch hier war es die Methoxylgruppe in para-Stellung, die durch Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs entfernt wurde:



Derselbe Autor machte schließlich die Entdeckung, daß Trimethylgallussäure, mit Natrium und Alkohol

[16]) B. 41, 1327.
[17]) B. 41, 2556.

hydriert, zwei Methoxylgruppen abspaltet[18]). Es entsteht:



m-Methoxybenzoesäure

Auch hier wurde vermutlich zunächst die paraständige und erst weiterhin die meta-ständige Methoxylgruppe abgespalten.

Semmler selbst sagt hierüber: „Es muß die bei „der Reduktion nicht veränderte Carboxylgruppe „sein, welche auch die zweite Methoxylgruppe heraus„nimmt, während sowohl das zur n-propyl-Gruppe „reduzierbare Propenylradikal als auch die zum „Alkohol reduzierbare Ketogruppe nicht weiter ein„wirken können."

Die Ähnlichkeit des aus dem Petersilienöl gewonnenen 1-Allyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxybenzols mit dem Elemicin veranlaßte Thoms[19]), auch diesen Körper auf sein Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff zu prüfen. Die Versuche ergaben nur eine partielle Aufspaltung der Methoxylgruppen.

Da es sich nun sowohl in den von Semmler wie auch von Kostanecki beobachteten Fällen um Derivate der Trimethylgallussäure handelt, liegt die Vermutung nahe, daß die Konstitution dieser Säure die leichte Abspaltung von Methoxyl bedingt. Es gelang Semmler nicht, an einer anderen methoxylhaltigen Säure eine Eliminierung von Methoxylgruppen durch alkalische Reduktion zu bewirken.

---

[18]) B. 41, 1774.

[19]) Arbeiten aus d. Pharm. Inst. VI, 198.

Von Interesse war es nun, einige weitere, auf ihre Methoxyleliminierbarkeit durch naszierenden Wasserstoff noch nicht untersuchte Phenoläther zu prüfen.

Des weiteren bot, im Hinblick auf die leichte Aufspaltbarkeit der Trimethylgallussäure durch naszierenden Wasserstoff, die Frage Interesse, wie sich die Säure — bzw. ihre Derivate — gegen Salpetersäure verhalten würde, deren abspaltende Wirkung für Methoxylgruppen vorstehend erwähnt wurde.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäure ist schon von Schiffer[20]) kurz geprüft worden, allerdings nur in bezug auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe gegenüber dem Eingriff der Salpetersäure. Schiffer berichtet, daß diese auf die freie Trimethylgallussäure unter Abspaltung des Carboxyls nitrierend einwirkt.

Beim Methylester der Säure findet nach Hamburg[21]) eine Nitrierung des Kerns statt.

Da indes diese Versuche ohne Rücksicht auf eventuelle Veränderungen in dem Bestande der Methoxylgruppen unternommen wurden, erschien es lohnend, die Einwirkung der Salpetersäure auch von diesem Gesichtspunkte aus weiter zu verfolgen.

Herr Professor Thoms beauftragte mich daher, einerseits einige auf ihre Aufspaltbarkeit durch naszierenden Wasserstoff bisher nicht untersuchte Phenoläther nach dieser Richtung hin zu prüfen, andrerseits die Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäure, resp. ihre Derivate, eingehender zu studieren.

Im folgenden berichte ich über das Ergebnis meiner Untersuchungen.

[20]) B. 25, 725.
[21]) M. 19, 599.

Erster Teil.

Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf methoxylierte Benzolderivate.

Anethol.

Zunächst wandte ich mich der Untersuchung von monomethoxylierten Verbindungen zu.

Nach den Worten Semmlers ist anzunehmen, daß er die hierher gehörigen Säuren schon untersucht hat. Ich wählte daher für meine Arbeiten Körper, die ebenso wie das Isoelemicin eine längere Seitenkette enthalten.

Die meiste Aussicht auf Abspaltung von Methoxyl bot wohl hier das Anethol, das eine Methoxylgruppe in para-Stellung zur Propenylgruppe besitzt.

Hydrierung des Anethols.

In einem Rundkolben von 1000 ccm erhitzte ich eine Lösung von 30 g Anethol in der zehnfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden und fügte so lange erbsengroße Stücke von metallischem Natrium hinzu, bis dieses nicht mehr angriff. Hierauf verdünnte ich mit dem gleichen Volumen Wasser und destillierte den Alkohol zum größten Teil ab. Den Rest des Alkohols entfernte ich durch vorsichtiges Wegdampfen aus offener

Schale im Wasserbade und extrahierte das auf der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit schwimmende Öl mit Äther.

Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Verdunsten ein schwach gelbgefärbtes Öl, das bei 19 mm Druck zwischen 158° und 160° destillierte.

Eine Methoxylbestimmung, die ich mit dem ungereinigten Öl ausführte, ergab folgende Werte:

Substanz: 0,1991 g — Jodsilber: 0,3024 g.

Dies entspricht **20,05** Proz. O CH_3.

Dihydroanethol enthält **20,66** Proz. O CH_3.

Der entstandene Körper ist daher nahezu reines Dihydroanethol, ohne Beimengung von Propylbenzol.

Eine Methoxyleliminierung hat also nicht stattgefunden.

Von leichter Zersetzung zeugten nur geringe Spuren eines phenolartigen Körpers, der aus der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern sich erhalten ließ.

Dihydroanethol.

Das vom vorstehenden Versuch erhaltene Dihydroanethol

wurde einer erneuten Behandlung mit naszierendem Wasserstoff unterworfen. Da es zwecklos schien, es

nochmals in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium zu behandeln, änderte ich die Versuchsbedingungen, indem ich das Natrium in amylalkoholischer Lösung einwirken ließ; bei der erheblich höheren Siedetemperatur des Amylalkohols glaubte ich eine eventuelle Einwirkung auf das Dihydroanethol leichter bewirken zu können.

Der Versuch verlief indes erfolglos, ebenso ein in methylalkoholischer Lösung unternommener. Das hierbei erhaltene Öl erwies sich als unverändertes Dihydroanethol [$Sdp._{19\,mm} = 158—160^0$].

Zu demselben Resultat führte ein weiterer, mit Magnesiumpulver im Einschlußrohr unternommener Versuch:

Ich schloß 2 g Substanz mit 2 g Magnesium und 10 g wasserhaltigem Methylalkohol im Bombenrohr ein und erhitzte 8 Stunden auf 100—120°. Das zurückgewonnene Öl siedete zwar etwas niedriger als reines Dihydroanethol, bei 135—140°, enthielt aber nach einer Methoxylbestimmung noch 19,12 Proz. O CH_3,

[0,1875 g Substanz gaben 0,2716 g Ag J],

ist also doch größtenteils unverändertes Dihydroanethol [20,66 Proz. O CH_3].

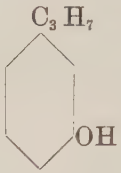
Beim Anethol und Dihydroanethol konnte also keine Eliminierung der Methoxylgruppe beobachtet werden.

m-Propylphenoläther.

Zum m-Propylphenol gelangt man am besten vom Safrol aus. Man lagert dieses zunächst in üblicher Weise[1]) durch längeres Kochen mit alkoholi-

[1]) B. 23, 1160 und Thoms, Arbeiten aus d. Pharm. Inst. I, 19.

scher Kalilösung in Isosafrol um. Dieses liefert dann beim Hydrieren gleichzeitig Dihydrosafrol und m-Propylphenol:



Ersteres scheidet sich bei Wasserzusatz aus der alkoholischen Flüssigkeit ab und kann im Scheidetrichter ausgeäthert werden. Beim Ansäuern der zurückgebliebenen wäßrig-alkalischen Phenolatlösung fällt das Phenol aus. Ich erhielt so aus 100 g Isosafrol 54 g Dihydrosafrol und 20 g m-Propylphenol.

Bemerkenswert ist, daß in methylalkoholischer Lösung nahezu keine Hydrierung und demgemäß auch keine Phenolbildung zustande kommt[2]). Ich versuchte daher, durch Arbeiten in amylalkoholischer Lösung die Bildung des Phenols zu erleichtern, ohne indes zu wesentlich anderen Resultaten als den oben genannten zu gelangen:

Ich erhielt aus 30 g Isosafrol 11,5 g Dihydroprodukt und 6 g Phenol.

Weiterhin versuchte ich, das Isosafrol durch aktivierten Aluminiumgries zu hydrieren bzw. aufzuspalten:

10 g Isosafrol wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit 4 g Aluminiumgries unter allmählichem Wasserzusatz 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Den gleichen Versuch führte ich mit Magnesium aus.

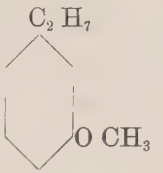
---

[2]) Biltz, Inaug.-Dissert., S. 30.

Beide Versuche ergaben, daß keine Aufspaltung stattgefunden hatte. Beim Ansäuern der alkalisch gemachten wäßrigen Lösung erfolgte nur schwache Trübung.

Ich methylierte nunmehr das bei der Hydrierung das Isosafrols mittels Natriums gewonnene m-Propylphenol[3]), indem ich es in methylalkoholischer Lösung mit Kaliumhydrat und Jodmethyl einschloß und 2 Stunden auf 120° erhitzte.

Das erhaltene m-Methoxypropylbenzol



wurde bei kräftigem Sieden mit metallischem Natrium behandelt. Ich erhielt hierbei jedoch das Ausgangsprodukt unverändert zurück. Eine Methoxylbestimmung des zurückgewonnenen Öles lieferte folgende Werte:

0,1572 g Öl gaben 0,2374 g Ag J.

Dies entspricht **19,93** Proz. O CH_3. Berechnet für m-Methoxypropylbenzol **20,66** Proz. O CH_3.

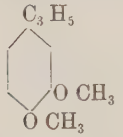
Die vorstehenden Versuche beweisen, daß bei den geprüften monomethoxylierten Körpern eine Eliminierung von Methoxyl durch Natrium nicht erfolgt.

Ich wandte mich nun einem zweifach methylierten Phenoläther zu, und zwar wählte ich den Methyläther des Isoeugenols.

---

[3]) B. 23, 1163.

Methylisoeugenol.



Das Isoeugenol läßt sich vorteilhaft mit Hilfe von Dimethylsulfat methylieren. Ich fand hierzu die folgende Vorschrift als empfehlenswert heraus:

Zu 40 g Isoeugenol fügte ich eine 40 proz. wäßrige Lösung von 18,3 g Kaliumhydrat [1,3 Mol.]. Nachdem das entstandene Phenolat durch Zugabe von 250 ccm Wasser und Erwärmen zur Lösung gebracht war, setzte ich der wieder abgekühlten Flüssigkeit im Laufe von 15 Minuten 36,6 g Dimethylsulfat [1,2 Mol.] unter ständigem Schütteln zu. Das überschüssige Dimethylsulfat beseitigte ich durch Aufkochen, extrahierte das abgeschiedene Öl mit Äther und destillierte es schließlich im Vakuum. $Sdp._{13\ mm}$ = 148—150°. Ausbeute: 36 g.

Nachdem ich mich von der Reinheit des Körpers durch eine Methoxylbestimmung überzeugt hatte, hydrierte ich 30 g in äthylalkoholischer Lösung. Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich ein farbloses Öl ab, das sich als reines Dihydromethyleugenol erwies.

Methoxylbestimmung: 0,1633 g Substanz gaben 0,4260 g Jodsilber.

Der hieraus berechnete Methoxylgehalt, 34,44 Proz., stimmt mit dem theoretischen genau überein.

Ich erhielt von diesem Dihydrokörper 25 g. $Sdp._{30\ mm}$ = 150—155°.

Auch hier konnte also ebenso wie bei den Monomethoxyverbindungen eine Abspaltung von Methoxyl

nicht beobachtet werden. Wohl aber ließ sich eine nachweisbare Menge Phenol aus der wäßrig-alkalischen Lösung durch Ansäuern abscheiden.

Eine Methoxylbestimmung des noch unreinen Produktes ergab, daß nur noch eine Methoxylgruppe in dem Phenol vorhanden war.

0,0820 g Substanz gaben 0,0948 g Ag J = 15,26 Proz. O CH_3.

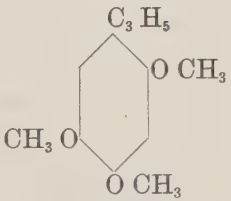
Berechnet für $C_6H_3 . C_3H_7 . OH . O CH_3$ 18,7 Proz.

Demnach käme die Formel

in Betracht. Genauere Bestimmungsversuche schlugen wegen Substanzmangels fehl. Doch möchte ich dem entstandenen Phenol wohl eher die Formel I aus dem Grunde zuerkennen, weil die para-ständige Methoxylgruppe die leichter angreifbare zu sein pflegt.

Äther dreiwertiger Phenole.

Von Methyläthern dreiwertiger Phenole war schon das Asaron



von J. Herzog[4]) mit Natrium und Alkohol hydriert worden, nach Herzogs Angaben fast quantitativ.

[4]) Inaug.-Dissert., S. 32.

Versuche, die im Pharmazeutischen Institut von Thoms und Winter nochmals unter besonderer Berücksichtigung etwaiger Veränderungen der Methoxylgruppen unternommen wurden, ergaben, daß außer etwas unverändertem Asaron nur Spuren von Phenolen im Reaktionsprodukt enthalten waren. Auch hier ist also keine bemerkenswerte Aufspaltung von Methoxyl zu beobachten.

Bei den bisher untersuchten Phenoläthern konnte in keinem einzigen Falle durch alkalische Reduktion eine Methoxyleliminierung herbeigeführt werden. Es erfolgte vielmehr, meist nur zu kleinem Prozentsatz, eine Abspaltung von Methyl unter Bildung des betreffenden Phenols.

Bei den Derivaten des Pyrogalloltrimethyläthers hatten indes sowohl Kostanecki und Lampe[5]) wie Semmler[6]) Methoxylabspaltung festgestellt. Es war aber nicht ermittelt worden, ob eine solche durch die Anwesenheit anderer Substituenten veranlaßt wird, oder ob lediglich die Anhäufung von Methoxylgruppen in benachbarter Stellung diese gegenüber dem Angriff einer alkalischen Reduktion unbeständig macht.

Eine solche Annahme war nicht von der Hand zu weisen. Und tatsächlich belehrte mich ein Versuch, daß zum Zustandekommen einer Methoxylabspaltung das Vorhandensein anderer Substituenten, wie $-COOH$, $-CH_2OH$, $-C_3H_5$, nicht erforderlich ist; denn es gelang mir, aus dem Pyrogalloltrimethyläther in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium eine Methoxylgruppe glatt abzuspalten und zum Resorcindimethyläther zu gelangen.

[5]) B. 41, 1327.
[6]) B. 41, 1772 und 2556.

29 g Pyrogalloltrimethyläther, $C_6H_3.(OCH_3)_3$, Smp. 47°, wurden in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit metallischem Natrium gesättigt. Beim Zersetzen mit Wasser schieden sich 22 g eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, intensiv riechenden Öles ab, welches innerhalb 208—216° fast vollständig überging und sich als nahezu reiner Resorcindimethyläther erwies.

Methoxylbestimmung und Verbrennung lieferten folgende Werte:

I. 0,1375 g Substanz gaben 0,4549 g Ag J.
II. 0,1094 g Substanz gaben 0,3629 g Ag J.
III. 0,1001 g Substanz gaben 0,2522 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_6H_4(OCH_3)_2$	$C_6H_3(OCH_3)_3$	I.	II.	III.
OCH_3:	**44,9** Proz.	55,4 Proz.	43,67	43,8	—
C:	**69,5** -	64,4 -	—	—	68,75
H:	**7,2** -	7,15 -	—	—	7,35

Hieraus geht mit genügender Sicherheit hervor, daß eine Methoxylgruppe eliminiert wurde.

Daß der Dimethyläther des Resorcins und nicht der des isomeren Brenzcatechins [Veratrol] vorliegt, bewies

1. die charakteristische Farbstoffbildung der sehr stark verdünnten Eisessiglösung mit Salpetersäure: starke, dunkelgrüne Färbung, die Veratrol nicht gibt;

2. die Weinsäurereaktion der Resorcinderivate: kirschrote Lösung beim Erhitzen mit Weinsäure und Schwefelsäure. Veratrol gibt diese Reaktion nur unter gleichzeitiger Verkohlung.

3. Ferner zeigte ein Vergleich mit reinem Resorcindimethyläther, daß dieser genau den gleichen

angenehm-intensiven Geruch besitzt wie das von mir erhaltene Präparat. Veratrol ist fast geruchlos.

Durch den vorstehend besprochenen Versuch habe ich daher bewiesen, daß

1. bei der Häufung von Methoxylgruppen an benachbarten Stellen die mittelständige OCH_3-Gruppe gegenüber dem Angriff von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung sich als sehr labil erweist und leicht eliminiert werden kann, und

2. die Methoxyleliminierung nicht an das Vorhandensein anderweitiger para-ständiger Substituenten gebunden ist.

Zweiter Teil.

Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methylester.

Zwecks Darstellung der Trimethylgallussäure benutzte ich anfangs die von Semmler[1]) gegebene Vorschrift für die Methylierung der Gallussäure mittels Methylsulfats. Hiernach erhält man die Trimethylgallussäure als Hauptprodukt und vom Ester nur 1—2 Proz. Da ich jedoch später aus Gründen, auf die ich weiter unten näher eingehen werde, auch des Esters bedurfte, dessen Ausbeute aber nur durch Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen verbessert werden konnte, änderte ich die Semmlersche Vorschrift in folgender Weise ab:

20 g Gallussäure werden in einer Lösung von 40 g Natriumhydrat in 250 ccm Wasser gelöst und die in einem Becherglas befindliche Lösung auf 0° abgekühlt. Hierzu fügt man 100 g Dimethylsulfat und rührt kräftig mit einer Wasserturbine.

Die Reaktion geht nach einiger Zeit unter starker Erwärmung vor sich. Hat sich die Flüssigkeit auf 60° erhitzt, so unterbricht man das Rühren und kühlt. Der nach $^1/_2$ stündigem weiteren Rühren auskristallisierte Ester wird abgesaugt, mit verdünnter Soda,

[1]) B. 41, 1774.

dann mit Wasser gewaschen und aus Benzin, eventuell unter Anwendung von Knochenkohle, umkristallisiert. Smp. 82—83°. Ausbeute 25—30 Proz. Dauer der Reaktion $^3/_4$ Stunde.

Die Bildung des Esters hängt besonders von der Endtemperatur der Lösung ab. Kühlt man zu frühzeitig, so kommt es oft gar nicht zur Bildung des Esters, während bei ungenügender Kühlung die schon vollzogene Esterbildung durch Verseifung völlig rückgängig gemacht werden kann.

Das alkalische Filtrat, welches die nicht veresterte Trimethylgallussäure enthält, wird zur Zerstörung des unveränderten Dimethylsulfates kurz aufgekocht und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die abgeschiedene Trimethylgallussäure kristallisiert man aus Essigester um. Smp. 168—169°. Ausbeute ca. 50 Proz.

Durch Verestern mit Methylalkohol und Salzsäure kann man daraus den obigen Ester gewinnen.

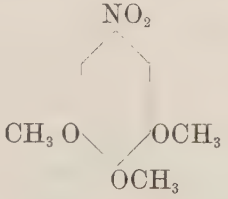
A. Nitrierung der Trimethylgallussäure.

Zunächst unterzog ich den Versuch Schiffers[2]), der nur in kurzer Notiz, ohne nähere Angaben, von einem Ersatz der Carboxylgruppe durch $-NO_2$ berichtet, einer genaueren Nachprüfung. Ich kann das Resultat Schiffers nur bestätigen und gebe nachstehend eine genauere Beschreibung meiner diesbezüglichen Versuche.

1. 5 g Säure trug ich in ein Gemisch von 8 g Salpetersäure [65 Proz.] und 20 g Eisessig ein. In der Kälte erfolgte keine Reaktion, lebhaft dagegen beim

[2]) B. 25, 725.

Erwärmen. Nachdem die anfangs blutrote Flüssigkeit hellgelb geworden war, wurde sie in Eiswasser gegossen. Hierbei fiel sofort ein flockiger, in Wasser und Alkalien nicht mehr löslicher Körper aus, der aus wäßrigem Alkohol in langen gelben Nadeln vom Smp. 99° kristallisierte. Er erwies sich durch Verbrennungen als das Willsche Mononitrotrimethylpyrogallol[3]):



0,1528 g Substanz gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

0,1710 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,68 Proz.	50,48 Proz.
H	5,20 -	5,24 -
N	6,57 -	6,67 -

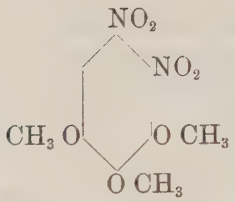
2. Das gleiche Mononitroprodukt bildete sich bei Einwirkung rauchender Salpetersäure auf die Eisessiglösung der Säure bei starker Kühlung [—15°].

3. Eine weitergehende Wirkung zeigte die rauchende Salpetersäure erst beim Erwärmen:

In 5 g rauchende Salpetersäure wurde eine Lösung von 0,5 g Trimethylgallussäure in 5 g Eisessig gegossen. Es trat sogleich Reaktion ein, die ich durch Erwärmen vervollständigte. Der entstandene Körper erwies sich als Dinitrotrimethylpyrogallol: [Smp. 119°].

---

[3]) B. 21, 612.



Mit diesem gemischt ergab er keine Schmelzpunktsdepression.

Ein chinonartiger Körper war nicht gebildet worden.

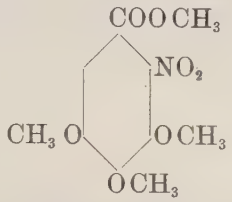
Als Hauptergebnis der Einwirkung von Salpetersäure auf die freie Trimethylgallussäure ist somit die leichte Eliminierung des Carboxyls und dessen Ersatz durch die Nitrogruppe zu nennen. Eine Veränderung an den schwer angreifbaren Methoxylgruppen der Säure ist unter diesen Umständen schwerlich zu erwarten, da die Carboxylgruppe wohl stets zuerst angegriffen wird.

Da es mir so, in anbetracht der geringen Haftenergie der Carboxylgruppe, aussichtslos erschien, eine Veränderung an den Methoxylgruppen ohne vorherige Elimination der Carboxylgruppe zu bewirken, versuchte ich sie durch Veresterung zu schützen.

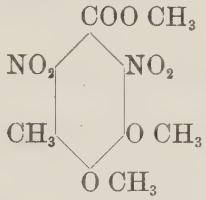
B. Nitrierung des Trimethylgallussäuremethylesters.

Durch die Veresterung der Carboxylgruppe gelang es mir in der Tat, sie dem Angriff der Salpetersäure zu entziehen. Jedoch zeigte sich bald, daß auch unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nicht imstande ist, eine Änderung an den Methoxylgruppen zu bewirken.

Es entstanden je nach dem Grade der Einwirkung zunächst der schon von Hamburg erwähnte Ester[4]) der Mononitrotrimethylgallussäure



vom Smp. 67° und weiterhin ein bisher noch unbekanntes Dinitroprodukt vom Smp. 111°, dem ich auf Grund der Verbrennungen und der Methoxylbestimmung die Formel



zuerkennen mußte.

Dinitrotrimethylgallussäureester.

Zur Darstellung des Esters der Dinitrotrimethylgallussäure verfuhr ich wie folgt:

2 g Trimethylgallussäureester wurden in einem 2 cm weiten Reagensglas in 4—5 ccm Eisessig gelöst und in Eis gestellt. Hierzu ließ ich aus einem Tropftrichter 10 g rauchende Salpetersäure ganz allmählich zufließen. Nachdem unter Aufkochen und Dunkelrot-Färbung die erste stürmische Reaktion vorüber war, erhitzte ich zur Vervollständigung über freier Flamme so lange, bis die blutrote Farbe der Lösung in Goldgelb überging, und goß die wieder abgekühlte Flüssig-

[4]) M. 19, 599.

keit in dünnem Strahl in 200 ccm Wasser. Schon nach kurzer Zeit hatte sich der flockig ausgeschiedene Nitrokörper abgesetzt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol, dem ich etwas Wasser [bis zur beginnenden Trübung der Lösung] zusetzte, gewann ich den Körper rein in feinen, langen, farblosen Nadeln vom Smp. 111°.

Ausbeute: 40 Proz. des angewandten Esters.

In Wasser und kalten Alkalien ist er unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

Beim Erhitzen des Körpers mit wäßrigem Alkali tritt Lösung unter teilweiser Zersetzung ein.

Die Verbrennung des Körpers lieferte folgende Werte:

I. 0,1594 g Substanz gaben 0,2450 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.

II. 0,1557 g Substanz gaben 0,2393 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.

III. 0,1566 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	41,77 Proz.	41,92	41,916	—
H	3,79 -	3,89	3,71	
N	8,86 -	—	—	9,01

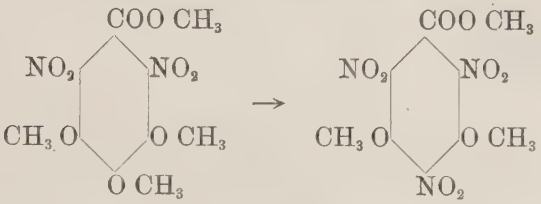
Eine Methoxylbestimmung, ausgeführt mit 0,2302 g Substanz, gab 0,6830 g Jodsilber = 39,17 Proz. $O CH_3$; berechnet 39,20 Proz.

Somit erscheint die Formel

$$C_6 \begin{cases} COO\,CH_3 \\ (NO_2)_2 \\ (O\,CH_3)_3 \end{cases}$$

genügend gerechtfertigt.

Der Dinitrotrimethylgallussäureester stellt wahrscheinlich das Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäure dar. Ich versuchte, durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure eine Aufspaltung, etwa in folgendem Sinne



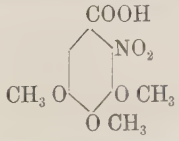
zu erzielen, erhielt jedoch das Ausgangsprodukt zurück. Die Widerstandsfähigkeit desselben gegen rauchende Salpetersäure ist bemerkenswert.

Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure bewirkte teilweise Zerstörung der Substanz, während die Anwendung eines Nitriergemisches von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu völliger Oxydation der Substanz führte.

C. Verseifung der Nitrotrimethylgallussäureester.

Aus dem Mono- und dem Dinitrotrimethylgallussäuremethylester stellte ich die freien Säuren dar, um ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu prüfen.

a) Mononitrotrimethylgallussäure.



Diese bisher unbekannte Säure zeigte im Vergleich zur Trimethylgallussäure eine größere Empfindlichkeit

gegen alkoholische Kalilauge, weshalb man bei der Verseifung des Esters nicht zu lange erwärmen darf. Ferner ist sie auch im allgemeinen weniger beständig; sie färbt sich leicht gelb bis braun bei längerem Aufbewahren am Licht.

Ich gewann sie in guter Ausbeute nach folgender Vorschrift:

3 g Mononitrotrimethylgallussäureester [Smp. 67°] wurden in einer Lösung von 5 g festem Kaliumhydroxyd in 200 ccm Äthylalkohol durch Schütteln zur Lösung gebracht und ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbgewordene Lösung neutralisierte ich mit verdünnter Schwefelsäure und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade. Den festen Rückstand brachte ich mit möglichst wenig 5 proz. Natriumcarbonat zur Lösung und filtrierte von etwa noch unverändertem Ester ab.

Das Filtrat scheidet beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Nitrotrimethylgallussäure aus, die in wenigen Minuten kristallinisch erstarrt. Sie wurde gut abgesaugt und mit sehr wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Aus Benzol ließ sie sich gut umkristallisieren und zeigte nach dreimaliger Reinigung den Schmelzpunkt **163—164°**. Aus Benzol prachtvolle farblose, schräg abgeschnittene Prismen.

Die Säure löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und zersetzt kohlensaure Alkalien unter CO_2-Entwicklung.

Die Ausbeute betrug 2,7 g Säure aus 3 g Ester. Eine Analyse führte zu folgenden Werten:

I. 0,1665 g Substanz gaben 0,2839 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

II. 0,1700 g Substanz gaben 8,2 ccm N, bei 13° und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	46,7 Proz.	46,5	—
H	4,28 -	4,31	—
N	5,45 -	—	5,55

Zu weiterem Beweise für die Zusammensetzung der Säure wurde die Analyse zweier Salze ausgeführt.

Salze der Nitrotrimethylgallussäure.

Ich stellte von der Säure zwei Salze, das Silber- und das Bariumsalz, dar.

1. Das Silbersalz, $C_6H \cdot (O\,CH)_3 \cdot NO_2 \cdot COO\,Ag$.

Ich gewann zunächst das Ammoniumsalz, indem ich die Säure mit etwas weniger zehnprozentigem Ammoniak übergoß, als zur Neutralisation nötig war, und von dem kleinen Rest ungelöster Säure abfiltrierte. Das Silbersalz fällte ich sodann mit Silbernitratlösung. Der gelbe, flockig-käsige Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop feinkristallinisch erwies, wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Trocken bildete das Salz ein gelblichweißes Pulver, welches, in die Flamme gehalten, unter Aufflammen schwach verpufft.

In Wasser ist es ziemlich löslich, beim Verdunsten der Lösung im Vakuum kristallisierte es in schwachgelben, wohlausgebildeten derben Kristallen.

Die Verbrennung im Porzellantiegel ergab folgende Werte:

Substanz:		metall. Silber:
0,0527 g	0,0156 g	= 29,6 Proz.
0,1156 g	0,0340 g	= 29,42 -
0,1095 g	0,03225 g	= 29,45 -

Berechnet sind 29,65 Proz. Silber.

2. Das Bariumsalz, $[C_6H \cdot (O\,CH_3)_3 \cdot NO_2 \cdot COO]_2\,Ba$.

Das Bariumsalz ließ sich nicht wie das Silbersalz über das Ammonsalz durch Ausfällen mit Bariumchloridlösung erhalten, da es sehr leicht wasserlöslich ist.

Ich gelangte dadurch zum Ziel, daß ich die Säure mit reinem Bariumcarbonat, in wenig Wasser aufgeschlämmt, einige Zeit erwärmte und vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltrierte. Das Filtrat, welches nunmehr nur das Bariumsalz der Säure enthalten konnte, wurde durch tagelanges Stehen über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator stark eingeengt und schied das Bariumsalz in prächtigen, fast farblosen, langen Nadeln aus, die von einem Punkte büschelförmig ausgingen. Die Kristalle wurden auf Ton gebracht und im Vakuum vollends getrocknet. Am Lichte färbten sie sich bald braun.

Die Bariumbestimmung erfolgte in der Weise, daß das Salz im Porzellantiegel verbrannt und der Rückstand durch Abdampfen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in Bariumsulfat übergeführt wurde.

0,0892 g Substanz gaben 0,0318 g Bariumsulfat = **20,99** Proz. Ba.

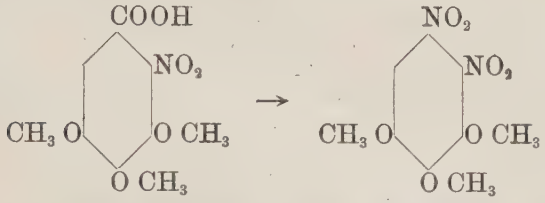
Berechnet waren **21,11** Proz. Ba.

Einwirkung von Salpetersäure auf Mononitrotrimethylgallussäure.

Aus Analogiegründen war wohl zu erwarten, daß die Nitrotrimethylgallussäure wie die Trimethylgallussäure und die von Schiffer[5]) untersuchte Nitrotriäthylgallussäure Carboxyl abspalten und ein Dinitroprodukt liefern würde. Diese Vermutung bestätigte sich in der Tat.

[5]) B. 25, 726.

Die Säure ging beim Erwärmen mit sehr konzentrierter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung in das bereits von Will[6]) auf anderm Wege erhaltene Dinitrotrimethylpyrogallol vom Smp. 119° über:



Mit diesem gemischt, ergab es keine Schmelzpunktsdepression.

Von einer etwaigen Chinonbildung war bei dieser Reaktion nichts zu bemerken. Die Salpetersäure wirkt also auch auf dieses Trimethylgallussäurederivat nur nitrierend ein, ohne die Methoxylgruppen zu beeinflussen.

Immerhin erscheint der Ersatz der Carboxylgruppe durch $-NO_2$ in den Gallussäurederivaten[7]) insofern beachtenswert, als die Gallussäure selbst bei der Einwirkung der Salpetersäure kein Nitroprodukt liefert, sondern zu Oxalsäure oxydiert wird.

Es schien mir nun nicht uninteressant, zu erfahren, ob die Nitrotrimethylgallussäure in ähnlicher Weise wie die Gallussäure ihr Carboxyl auch durch bloßes Erhitzen abzugeben vermag. — Die Trimethylgallussäure tut dies bekanntlich nicht, ich konnte diese vielmehr durch Sublimation reinigen. — Es war indessen wahrscheinlich, daß der Eintritt der Nitrogruppe die Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe begünstigt.

---

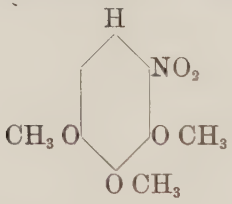
[6]) B. 21, 613.

[7]) Über einen weiteren Ersatz von $-COOH$ durch $-NO_2$ werde ich weiter unten berichten.

Kohlensäureabspaltung aus der Nitrotrimethylgallussäure durch Erhitzen.

Die Säure wurde in einem weiten Reagensglas unter Darüberleiten von Wasserstoffgas im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Bei 190° begann sich Kohlensäure abzuspalten, allerdings sehr langsam. Etwas lebhafter wurde die Entwicklung bei 220°. Vorgelegte Barytlösung gab eine starke flockige Ausscheidung von Bariumcarbonat.

Ich versuchte auch, aus dem harzig gewordenen Reaktionsrückstand das Abspaltungsprodukt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung[8]):



zu isolieren.

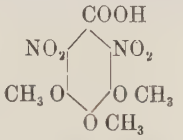
Jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung des verharzten Rückstandes schwierig, so daß ich neben unveränderter Säure nur sehr geringe Mengen eines Nitrokörpers erhielt, den es mir indes nicht gelang in analysenreine Form zu bringen. Zu näherer Untersuchung, ob er, wie vermutet werden darf, mit dem obigen, von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer gefundenen Nitrokörper identisch ist, reichte die Substanz nicht aus.

Immerhin hatte der Versuch gezeigt, daß die Abspaltbarkeit von Kohlensäure, die bei der Trimethylgallussäure gänzlich fehlte, durch den Eintritt der

[8]) Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. 37, 117.

Nitrogruppe wesentlich erleichtert worden ist; noch deutlicher zeigte sich dies bei der Dinitrotrimethylgallussäure, auf die ich nachstehend eingehe.

b) Dinitrotrimethylgallussäure.



Die Dinitrotrimethylgallussäure zeichnet sich, ähnlich wie die Mononitrotrimethylgallussäure, jedoch in bedeutend verstärktem Maße, durch geringe Beständigkeit gegen verdünnte alkoholische Kalilauge aus. Mein erster Versuch, sie ebenso wie die einfach nitrierte Säure durch Erwärmen ihres Esters mit alkoholischem Kali darzustellen, schlug daher fehl; die Substanz zersetzte sich vollständig. Versuche belehrten mich indes bald, daß die Verseifung des Esters schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und fast quantitativ vor sich geht.

3 g Dinitrotrimethylgallussäuremethylester [Smp. 111°] wurden zu einer alkoholischen Kalilauge (5:200) gegeben. Der Ester löste sich mit rosa Farbe, die binnen 2 Minuten über Lachsfarben in Gelb überschlug. — Wie ich durch spätere Versuche ermittelte, war das Auftreten dieser Gelbfärbung als Zeichen für die Beendigung der Verseifung anzusehen. — Ich ließ die Flüssigkeit noch 2 Stunden stehen, neutralisierte mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockene. Die mit wenig Sodalösung aufgenommene und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Säure reinigte ich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol. Sie zeigte hiernach den Schmelzpunkt **158°—160°**.

Sie ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, schwerer in Wasser und unlöslich in Ligroin.

In kohlensauren Alkalien, selbst sehr verdünnten, löst sie sich unter CO_2-Entwicklung glatt auf.

Aus Benzol kristallisiert sie in kurzen farblosen Nadeln, die sich am Lichte allmählich gelb färben.

Ausbeute: Aus 5 g Ester $4^1/_2$ g Säure.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1514 g Substanz gaben 0,2227 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.

II. 0,1539 g Substanz gaben 0,2258 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.

III. 0,1660 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

IV. 0,1506 g Substanz gaben 0,3390 g Jodsilber = 29,71 Proz. O CH_3.

Berechnet sind 30,7 Proz. O CH_3.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	39,74 Proz.	40,11	40,01	—
H	3,31 -	3,628	3,60	—
N	9,27 -	—	—	9,46

Daß der vorliegende Körper tatsächlich die Dinitrotrimethylgallussäure darstellt, konnte ich weiterhin beweisen

1. durch die Rückbildung zum Ester,
2. durch Titration und
3. durch Analyse der Salze.

Rückbildung der Säure in den Ester.

Die Veresterung der Säure zum Dinitrotrimethylgallussäuremethylester ging viel schwerer vonstatten als der umgekehrte Vorgang.

1 g Säure wurde in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und das erst rosa, dann gelb gewordene Reaktionsprodukt in einer Kristallisierschale über Nacht verdunstet. Es waren prächtige Nadeln ausgeschieden, die sich indes zum großen Teil als unveränderte Säure herausstellten.

Bei der Behandlung mit Sodalösung ging die Säure in Lösung; der ungelöst gebliebene Teil erwies sich nach dem Umkristallisieren als der erwartete Ester vom Smp. **111°**.

Es zeigte sich, daß nur 10 Proz. der angewandten Säure verestert worden waren.

Titration der Säure mit $^1/_2$ N.-Na OH.

Bei der Titration der Säure bediente ich mich des Phenolphtaleins als Indikators. Ich löste 0,2035 g Substanz in wenig Alkohol und titrierte mit $^1/_2$ N.-Natronlauge. Es wurden

verbraucht 1,35 ccm $^1/_2$ N.-Na OH,
berechnet 1,348 - - .

Das Bariumsalz der Säure.

$[C_6 . (O\,CH_3)_3 . (NO_2)_2 . COO]_2\,Ba$

Ich erhielt das Bariumsalz ebenso wie das der Mononitrotrimethylgallussäure durch Behandeln der freien Säure mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat, Abfiltrieren und Einengen der Lösung im Vakuum. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich die Lösung des Salzes. Die zurückgebliebenen glänzenden Nadeln wurden auf Ton abgepreßt, nochmals in wenig Wasser gelöst, im Vakuum abgedunstet und auf Ton getrocknet.

Große, schwach gelbgefärbte, äußerst wasserlösliche Prismen.

Das Barium bestimmte ich als Sulfat:

0,1547 g Substanz gaben 0,0483 g Bariumsulfat = **18,37** Proz.

Berechnet **18,54** Proz.

Das Silbersalz der Säure.

$C_6 (O CH_3)_3 (NO_2)_2 COO Ag$

Das Silbersalz zeichnet sich, ähnlich dem Bariumsalz, durch seine große Löslichkeit in Wasser aus. Ich konnte es — über das Ammonsalz — nur durch Anwendung sehr konzentrierter Lösungen erhalten. Ich übergoß die Säure mit überschüssigem Ammoniak, dampfte, da das Ammonsalz nicht wie das der Mononitrotrimethylgallussäure dissoziierte, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks ohne weiteres zur Trockene und nahm mit wenig Wasser auf.

Der mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag bildete mikroskopisch feine, lange Nadeln von gelber Farbe. Er wurde mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, bei 50° im Trockenschrank getrocknet und im Porzellantiegel verbrannt.

0,2007 g Substanz gaben 0,0534 g metallisches Silber.

Dies entspricht **26,58** Proz. Ag.

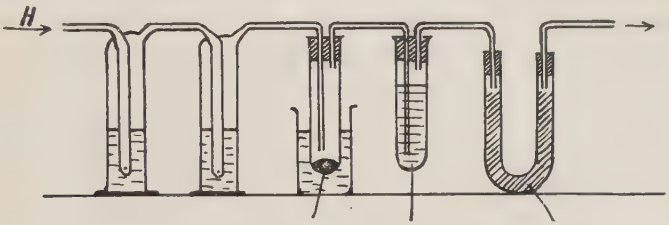
Berechnet sind **26,41** Proz.

Kohlensäureabspaltung aus der Dinitrotrimethylgallussäure.

Die Dinitrotrimethylgallussäure zeigt nicht nur in ihrem Verhalten gegen Alkalien, sondern schon beim bloßen Erhitzen eine geringere Beständigkeit

als die Mononitrotrimethylgallussäure. Während die letztere hierbei nur in unvollkommener Weise Kohlensäure abspaltete, und Nitrotrimethylpyrogallol nicht zu isolieren war, erhielt ich aus ersterer ein verhältnismäßig leicht faßbares Abspaltungsprodukt.

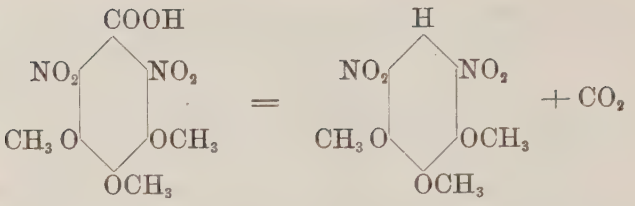
Um die Menge der abgespaltenen Kohlensäure messen zu können, gestaltete ich den Versuch durch Vorlegen einer Barytlösung von bekanntem Gehalt quantitativ, wobei ich mich des nachstehenden Apparates bediente:



0,2148 g Säure wurden im Wasserstoffstrom über den Schmelzpunkt erhitzt. Bei 194° begann sich gleichmäßig Kohlensäure zu entwickeln. Ich hielt daher auf dieser Temperatur bis zum Ende der Entwicklung [ca. 2 Stunden]. Die geschmolzene Masse hatte allmählich eine dunkelbraune Farbe angenommen, blieb jedoch klar und durchsichtig.

Ich hatte 30 ccm Barytlauge [$^1/_{10}$ N. mit dem Faktor 0,9215] verwendet. Diese entsprechen 27,65 ccm genau $^1/_{10}$ N.-Lauge. Zum Zurücktitrieren mittels $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure bedurfte ich 14,4 ccm. Mithin waren 27,65 — 14,40 = 13,25 ccm der Barytlauge von der abgespaltenen Kohlensäure verbraucht worden, d. h., 13,57 Proz. CO_2 hatten sich abgespalten.

Dieser Wert stimmt auch annähernd für die Reaktion:



bei welcher 14,56 Proz. Kohlensäure abgespalten werden.

Der braune, zähflüssige Reaktionsrückstand wurde in eine Kältemischung gebracht, worin er nach einiger Zeit erstarrte. Er wurde mit Alkohol gelöst und die Lösung heiß mit so viel Wasser versetzt, daß er gerade noch in Lösung blieb. Beim Erkalten schieden sich schmutziggelbe Nadeln ab, die — wahrscheinlich infolge Verunreinigung durch unveränderte Säure — unscharf schmolzen.

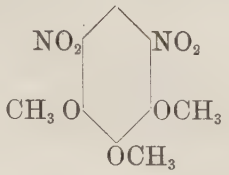
Es gelang mir, den Körper durch Umkristallisieren aus Ligroin von beigemengter Säure zu befreien. Ich erhielt ihn in großen, gelben, durchsichtigen Kristallen, die durch nochmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser einen Körper vom Schmelzpunkt 85° lieferten. Wegen Substanzmangels konnte ich nur eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung und eine Stickstoffanalyse [letztere mit wenig Substanz] ausführen:

I. 0,1221 g Substanz gaben 0,1879 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

II. 0,0666 g Substanz gaben 6,0 ccm N bei 20° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	41,86 Proz.	41,97	—
H	3,87 -	4,09	—
N	10,85 -	—	10,33

Dem Körper ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel



zuzuschreiben.

Er bildet lange, schwachgelbe Nadeln, die in Wasser und Alkalien nicht löslich sind.

Nitrierung der Dinitrotrimethylgallussäure.

Während einerseits die Trimethylgallussäure durch die Einführung von Nitrogruppen an Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Alkalien und auch gegenüber erhöhter Temperatur abnimmt, ist andrerseits eine Zunahme der Beständigkeit gegenüber der Einwirkung starker Salpetersäure zu erkennen.

Trimethylgallussäure reagiert noch mit verdünnter Salpetersäure, ihr Mononitroderivat erst mit einem Gemisch von 65 prozentiger und rauchender Salpetersäure. Auf die Dinitrotrimethylgallussäure wirkt rauchende Salpetersäure selbst beim Erwärmen noch nicht ein.

Versuch: Eine kleine Menge Säure $C_{10}H_{10}O_9N_2$ wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen. Sie löste sich ohne Gasentwicklung. Nach dem Erwärmen wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Am nächsten Tage waren winzige farblose Kriställchen ausgeschieden, die sich als unveränderte Säure erwiesen.

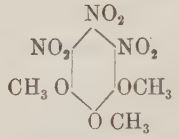
Smp. 158—160°.

Einige Aussicht auf Erfolg hatte erst ein mit einem Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unternommener

Versuch. Es traten hierbei dunkelrote Färbung und Gasentwicklung als Zeichen einer stattgefundenen Reaktion auf; durch Erwärmen zerstörte ich jedoch die Substanz völlig. Beim Eingießen in Eiswasser zeigte sich keine Abscheidung.

Es gelang mir indes bei einiger Vorsicht, das Reaktionsprodukt zu fassen, bevor Zersetzung eintrat, indem ich folgenden Weg einschlug.

Trinitrotrimethylpyrogallol.



Je 0,5 g Dinitrotrimethylgallussäure wurden in ein gekühltes Gemisch von 4 ccm rauchender Salpetersäure und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure ganz allmählich eingetragen. Der Körper löste sich mit tiefroter Farbe. Ich wartete mit dem Eintragen einer neuen Portion immer so lange, bis die vorige sich gelöst und die Flüssigkeit sich wieder aufgehelllt hatte. Die Temperatur durfte hierbei 25° nicht übersteigen.

Nachdem alles eingetragen war, ließ ich in Eis noch $^1/_2$ Stunde stehen, wobei sich die Flüssigkeit allmählich unter Kohlensäureentwicklung hellgelb färbte. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein orangegelbes Öl aus, welches in kurzer Zeit kristallinisch erstarrte.

Aus heißem Methylalkohol, unter Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung, kristallisierte der erhaltene Körper in feinen gelben Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 128°. Ausbeute: 25 Proz. der angewandten Säure.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1330 g Substanz gaben 0,1752 g CO_2 und 0,0392 g H_2O.

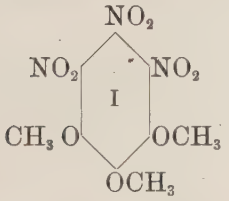
II. 0,1364 g Substanz gaben 0,1796 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.

III. 0,1474 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 15° und 758 mm.

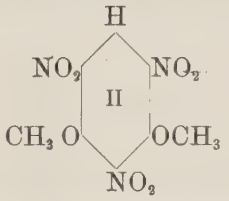
IV. 0,1457 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_9N_3$:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C	35,65	Proz.	35,93	35,91	—	—
H	3,0	-	3,29	3,05	—	—
N	13,9	-	—	—	14,79	14,76

Da der Ausfall der Stickstoffbestimmungen nicht den Zweifel behob, ob dem Körper die Formel



oder



[9])

zukommt, nahm ich noch die Methoxylbestimmung zu Hilfe. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten untereinander und mit dem für Formel I (3 Methoxylgruppen) berechneten Werte ausgezeichnet überein.

I. 0,1557 g Substanz gaben 0,3616 g Jodsilber = **30,66** Proz. OCH_3.

II. 0,1546 g Substanz gaben 0,3586 g Jodsilber = **30,61** Proz. OCH_3.

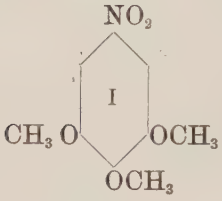
Berechnet waren für $C_9H_9O_9N_3$ **30,69** Proz. OCH_3.

Die Nitrierung ist also bei der Dinitrotrimethylgallussäure in analoger Weise wie bei der Trimethyl-

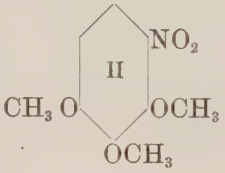
[9]) C = 35,2 Proz., H = 2,56 Proz., N = 15,4 Proz.

gallussäure und deren Mononitroderivat ohne Beeinflussung der Methoxylgruppen verlaufen. Dem entstandenen Körper kann man die Formel eines Trinitrotrimethylpyrogallols zuschreiben.

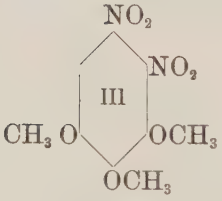
Mit diesem Nitrokörper ist die Zahl der möglichen Nitroderivate des Trimethylpyrogallols erschöpft. Es sind die folgenden[10]):



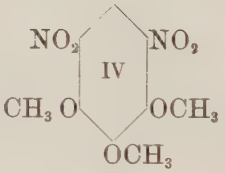
Smp. 100°



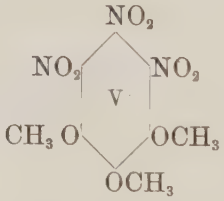
Smp. 44°



Smp. 126° [nach Will]



Smp. 85°



Smp. 128°

Von diesen sind I, II, III bereits von anderer Seite und auf abweichendem Wege dargestellt worden. Die Körper IV und V wurden von mir zuerst erhalten.

[10]) I u. III: Will, B. 21, 612—613. — II: Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. 37, 117.

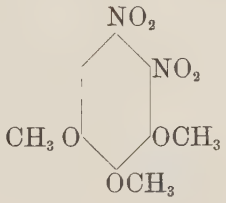
Für die beiden erstgenannten Mononitrokörper liegt eine sichere Konstitutionsbestimmung noch nicht vor. Es schien mir daher bei dieser Gelegenheit geboten, diese Lücke der Literatur noch auszufüllen.

Ferner bedurfte die nur geringe Schmelzpunktsdifferenz zwischen Di- und Trinitrokörper [126° und 128°] noch der Aufklärung.

Bei der letzteren Untersuchung zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Willschen Dinitrokörpers wohl etwas zu hoch angegeben ist. Ich erhielt den Dinitrokörper sowohl aus Trimethylgallussäure als auch aus Mononitrotrimethylgallussäure vom Schmelzpunkt **119°**. Selbst mehrfaches Umkristallisieren, auch aus Eisessig, ergab keinen höheren Schmelzpunkt.

Schließlich stellte ich den Körper nach Wills eigenen Angaben aus dem Mononitrokörper, den ich wiederum nach Will aus Pyrogalloltrimethyläther erhalten hatte, dar und erhielt ihn ebenfalls nur vom Schmelzpunkte **119°**.

Ich halte daher diesen Schmelzpunkt des Dinitrotrimethylpyrogallols

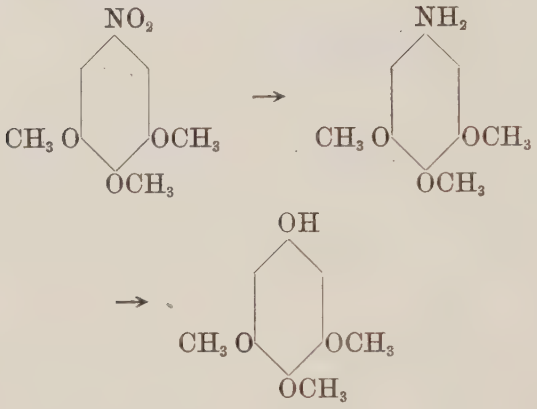


für zutreffend.

Was die Konstitutionsbestimmung der Mononitrokörper anbetrifft, so glaubte ich zunächst durch CO_2-Abspaltung aus der Mononitrotrimethylgallussäure zum 1, 2, 3, 4-Nitropyrogallol zu gelangen [Formel II]. Dieses hätte dann bei 44° schmelzen müssen, wonach für den Willschen Mononitrokörper nur die Struktur I übrigbliebe. Jedoch scheiterte dieser Versuch, wie

schon erwähnt, daran, daß das Reaktionsprodukt nicht zu isolieren war. Auch Erhitzen der Säure mit überschüssigem Kalk hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Ich schlug daher zur Konstitutionsbestimmung den folgenden Weg ein:



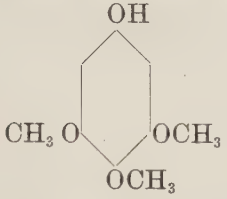
Es gelang mir in der Tat, das aus dem Willschen Mononitroprodukt durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhältliche Amin[11]) durch Diazotieren und Zersetzen des Diazokörpers in ein Phenol überzuführen, welches mit dem von Will[12]) und später von Kiliani[13]) auf anderm Wege, unter dem Namen Antiarol, dargestellten identisch ist.

Versuch: 1 g Amidopyrogalloltrimethyläther wurde in einem Reagensglas in 10 g 20 prozentiger Schwefelsäure gelöst und kalt mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Hierauf erhitzte ich auf dem Wasserbade, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand und ließ langsam erkalten.

[11]) B. 21, 613.
[12]) B. 21, 612.
[13]) C. 1896 (2), 591.

Es schieden sich außer einer Harzmasse leicht mechanisch davon zu trennende gelbgefärbte Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt, sich erheblich aufhellten und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol rein weiß erhalten wurden. Smp. 146°.

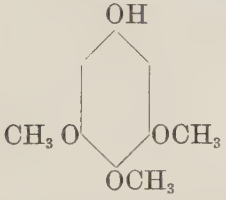
Sie erwiesen sich als das Willsche Phenol



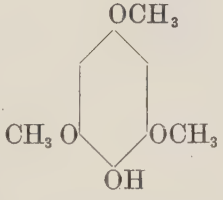
[Smp. 146°],

mit welchem gemischt, sie keine Depression ergaben.

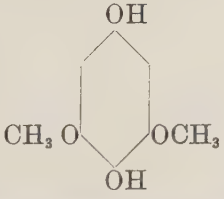
Damit ist nicht nur die Konstitution des einen, sondern auch des andern Mononitrokörpers erwiesen, sowie ferner auch die des erhaltenen Antiarols sichergestellt, für welches bisher noch die Formeln des 1-Oxy-3, 4, 5-trimethoxybenzols und eines 4-Oxy-1, 3, 5-trimethoxybenzols,



und



in Frage kamen. Will hatte den Körper durch teilweises Methylieren von Dimethoxyhydrochinon



erhalten und dabei unentschieden gelassen, an welcher Stelle Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt war.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Naszierender Wasserstoff [entwickelt aus Natrium + Alkohol] wirkt auf die Methoxylgruppen der Methyläther ein- und zweiwertiger Phenole nicht methoxyleliminierend ein. Wohl aber läßt sich eine geringe Methylabspaltung aus der Methoxylgruppe unter Bildung eines Phenols feststellen.

2. Auch das drei Methoxylgruppen enthaltende Asaron spaltet bei der alkalischen Reduktion in alkoholischer Lösung kein Methoxyl ab.

Hingegen zeigen Methoxylabspaltung die methylierten Pyrogallolderivate, vermutlich infolge der benachbarten Stellung der drei Methoxylgruppen.

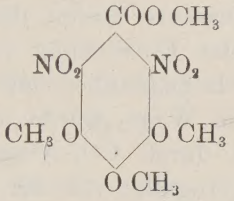
Es wurde nachgewiesen, daß bei ihnen ohne Rücksicht auf einen anderweitigen Substituenten eine Eliminierung der mittleren OCH_3-Gruppe erfolgt.

Pyrogalloltrimethyläther liefert bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol unter glatter Eliminierung einer Methoxylgruppe den Dimethyläther des Resorcins.

3. Ein anderweitiger Substituent ist insofern von Einfluß, als er je nach seiner Beschaffenheit eine weitergehende Abspaltung von Methoxyl begünstigen kann, wie dies Semmler an der Trimethylgallussäure gezeigt hat.

4. Die Methoxylgruppen der Trimethylgallussäure und ihrer Derivate sind — im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen alkalische Reduktion — sehr beständig gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure. Diese wirkt auf Trimethylgallussäure unter Ersatz des Carboxyls durch die Nitrogruppe ein.

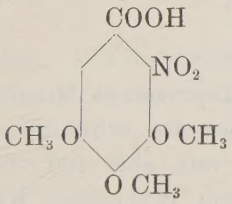
Trimethylgallussäuremethylester liefert beim Behandeln mit Salpetersäure je nach der Konzentration der letzteren ein Mononitroprodukt vom Smp. 67° und einen Dinitrokörper



vom Smp. 111°.

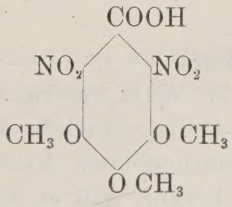
Dieser Körper ist das Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäureester.

5. Aus dem Mono- und Dinitrotrimethylgallussäureester lassen sich durch Verseifen die zugehörigen Säuren:



Smp. 163—164°

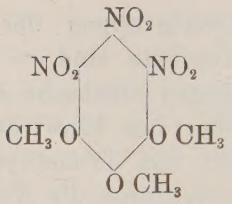
und



Smp. 158—160°

erhalten, die beim Nitrieren wie die Trimethylgallussäure ihr Carboxyl gegen $-NO_2$ austauschen.

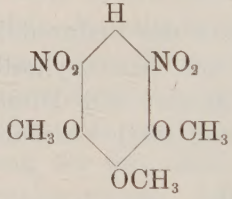
Hierbei entsteht aus der Mononitrotrimethylgallussäure das von Will auf anderm Wege erhaltene Dinitrotrimethylpyrogallol vom Smp. 119°, aus der Dinitrotrimethylgallussäure der Trinitrokörper:



Smp. 128°

Eine Methoxylabspaltung ist auch in diesen Fällen nicht zu beobachten.

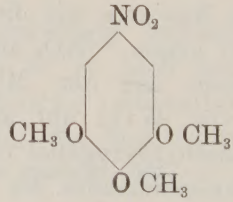
6. Durch die Einführung von Nitrogruppen in die Trimethylgallussäure nimmt diese an Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Alkalien [Zersetzung] wie auch gegenüber dem bloßen Erhitzen ab. Auf letzterem Wege wurde aus der Dinitrotrimethylgallussäure durch CO_2-Abspaltung ein neues Dinitrotrimethylpyrogallol von der Struktur:



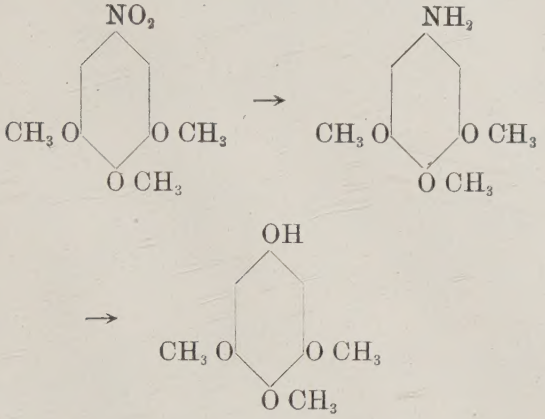
Smp. 85°

erhalten.

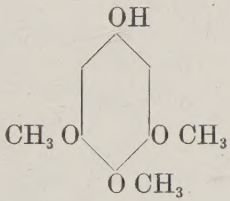
7. Will hat für die Struktur seines Mononitrotrimethylpyrogallols keine Beweise erbracht. Aus der vorliegenden Arbeit geht nun aber mit Sicherheit hervor, daß es sich bei dem Willschen Körper nur um die folgende Struktur handeln kann:



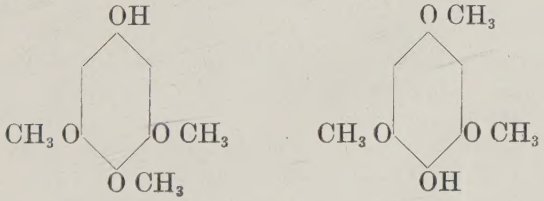
8. Durch die geglückte Überführung des Willschen Nitrokörpers in Antiarol:



ist zugleich dessen Struktur als



bewiesen. Die bisherigen Annahmen von der Struktur des Antiarols schwankten zwischen den beiden Formeln



Vorstehende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin im Winter 1908 begonnen und um Weihnachten 1909 daselbst beendet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Thoms, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für seine liebenswürdige Unterstützung sowie für das mir auch sonst jederzeit bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Waldemar Siebeling, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 10. September 1886 zu Berlin als Sohn des Kaufmanns Paul Siebeling.

Vom 7. bis 14. Lebensjahre besuchte ich das Königliche Gymnasium zu Steglitz bei Berlin, späterhin das Königliche Wilhelms-Gymnasium zu Berlin, wo ich Michaelis 1905 die Reifeprüfung bestand.

Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Meine gesamte Studienzeit habe ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin verbracht. Nachdem ich vier Semester am I. Chemischen Institut der Universität praktisch gearbeitet und dort im März 1908 das chemische Verbandsexamen bestanden hatte, begann ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Thoms am Pharmazeutischen Institut zu Dahlem im Oktober 1908 meine Promotionsarbeit, die ich nach drei Semestern beendete. Die Promotionsprüfung bestand ich am 26. Mai 1910.

Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten gehört: Aschkinaß, Blasius, Börnstein, Claisen, Dessoir, O. Diels, Drude, Emil Fischer, Holtermann, Lasson, Lehmann-Filhès, R. Lehmann, Nernst, Pschorr, Riehl, Schur, H. A. Schwarz, Schwendener, Stock, Thoms.